

Los difractogramas obtenidos se presentan en la fig. 6.13. La integración de los picos (212) del Sb_2Se_3 y (002) del GeSe_2 en función de la temperatura y del tiempo nos permite ver de forma muy clara como evolucionan estos dos picos y como se transforma la muestra desde un estado amorfo a un estado cristalino.

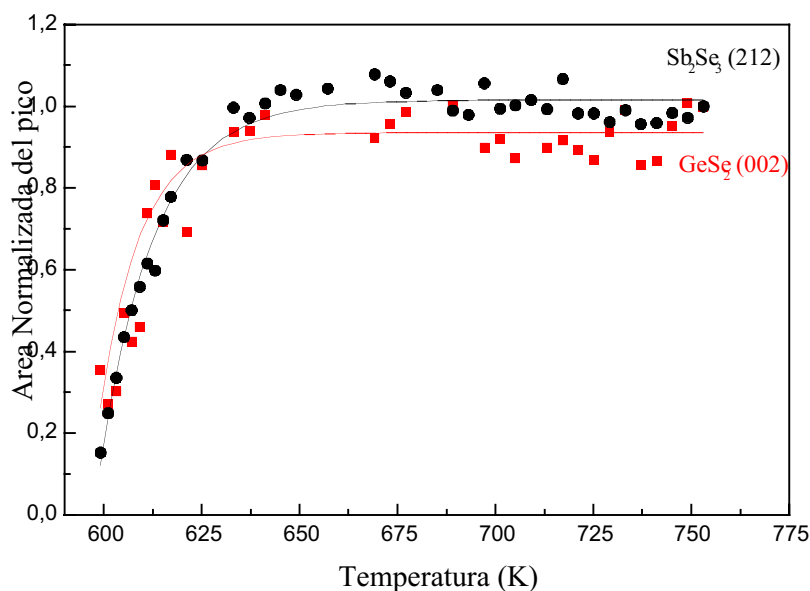


Fig.6.14: Representación de la evolución de la área normalizada de los picos Sb_2Se_3 (212) y GeSe_2 (002) en función de la temperatura a la velocidad de 0,72K/min.

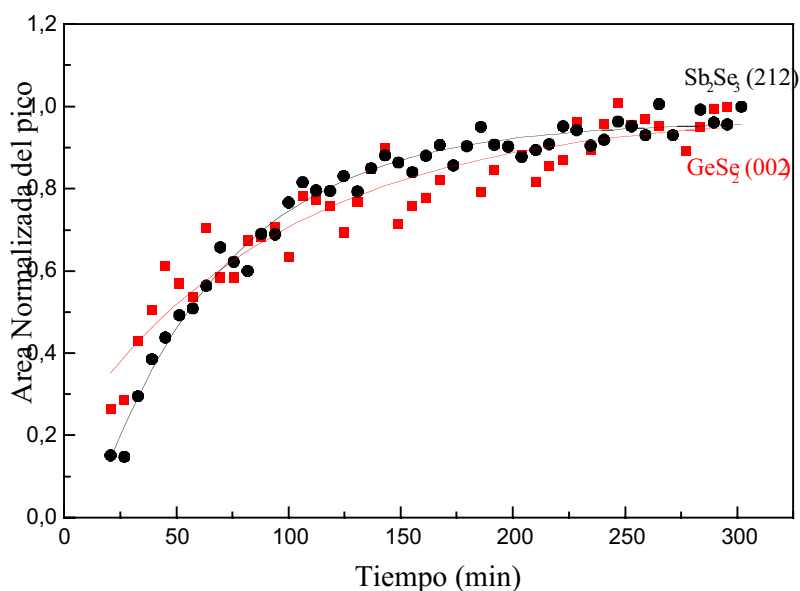


Fig.6.15: Representación de la evolución de la área normalizada de los picos Sb_2Se_3 (212) y GeSe_2 (002) en función del tiempo a 578K.

En las figuras 6.14 y 6.15 se ha representado la evolución de la área normalizada de los dos picos correspondientes a Sb_2Se_3 (212) y a $GeSe_2$ (002) sucesivamente en función de la temperatura y del tiempo. El ajuste que se ha realizado de los puntos experimentales de ambas curvas de estas dos figuras es tipo exponencial,

$$\text{Area normalizada} = Y_0 + A_1 \exp(-(X - X_0)/Z)$$

con:

Y_0 es la área normalizada cuando la temperatura o el tiempo se supone que son máximos.

X_0 , Z y A_1 son constantes

i) Caso no isotérmico “ $Y_0 + A_1 \exp(-(T - T_0)/T')$ ”

GeSe₂ (002):

Sb₂Se₃ (212):

$$Y_0 = 0.93 \pm 0.02$$

$$Y_0 = 1.01398 \pm 0.00813$$

$$T_0 = (599 \pm 1) \text{ K}$$

$$T_0 = (599 \pm 1) \text{ K}$$

$$A_1 = -0.67 \pm 0.07$$

$$A_1 = -0.89 \pm 0.03$$

$$T' = (10.35 \pm 1.9) \text{ K}$$

$$T' = (13.9 \pm 0.8) \text{ K}$$

ii) Caso isotérmico “ $Y_0 + A_1 \exp(-(t - t_0)/t')$ ”

GeSe₂ (002):

Sb₂Se₃ (212):

$$Y_0 = 0.98 \pm 0.04$$

$$Y_0 = 0.96 \pm 0.01$$

$$t_0 = (20.63 \pm 1.6) \text{ min}$$

$$t_0 = (20.63 \pm 1.6) \text{ min}$$

$$A_1 = -0.63 \pm 0.04$$

$$A_1 = -0.82 \pm 0.02$$

$$t' = (97.19 \pm 16.7) \text{ min}$$

$$t' = (59.6 \pm 3.0) \text{ min}$$

Las dos curvas correspondientes al área normalizada de los dos picos (fig.6.14 y fig.6.15) son muy diferentes puesto que en un caso se trata de un calentamiento continuo y la representación se hace en función de la temperatura mientras que en el segundo caso se trata de una transformación isoterma y la representación es en función del tiempo.

6.3.2 Difracción de rayos-X de las muestras $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-\alpha}(\text{GeSe}_2)_\alpha$ (con $\alpha \in \{0.63, 0.67\}$)

Las dos muestras $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.38}(\text{GeSe}_2)_{0.62}$ y $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}(\text{GeSe}_2)_{0.67}$ se comportan térmicamente de la misma forma por eso se ha realizado un estudio de difracción de rayos X solamente sobre una aleación de ellas. Que sea $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}(\text{GeSe}_2)_{0.67}$ la aleación estudiada.

El modo experimental consiste en obtener las fases que se forman durante la cristalización de esta muestra tanto durante el primer ciclo de calentamiento como durante el segundo.

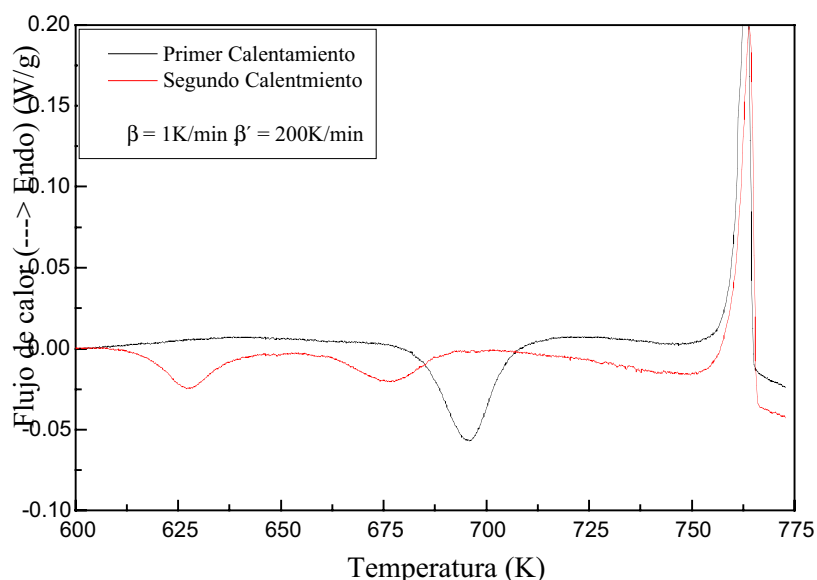


Fig.6.16a.: Curvas de DSC obtenidas a una velocidad de 1K/min.

Se calienta la muestra dentro el equipo de difracción de rayos X a una velocidad lenta (0,57K/min) desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de 729K evitando siempre la fusión de la muestra.

En la figura 6.16a se representan los dos primeros calentamientos de la muestra $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.33}(\text{GeSe}_2)_{0.67}$ a 1K/min. El comportamiento térmico de la muestra a 0,57K/min es parecido a aquel de 1K/min que se representa en la figura 6.16a.

Mientras calentamos la muestra, se registran los difractogramas en diferentes valores de temperatura tal como se hizo en la muestra previa. El tiempo necesario para

registrar cada espectro es entre 1 hasta 2 minutos (Fig.6.16b). Es importante que sea un tiempo mínimo para evitar un recocido prolongado a una temperatura dada.

Una vez se acaba la experiencia pues se coge la muestra y se funde en el DSC conservando la misma velocidad de calentamiento utilizada en el caso de los difractogramas (0,57K/min). Una vez se funde el material se enfría dentro el DSC a 200K/min hasta la temperatura ambiente. Se saca la muestra del DSC y se lleva otra vez para hacer otras medidas de difracción de rayos X en función de temperatura de la misma forma tal como se hizo en la primera vez, Fig.6.17.

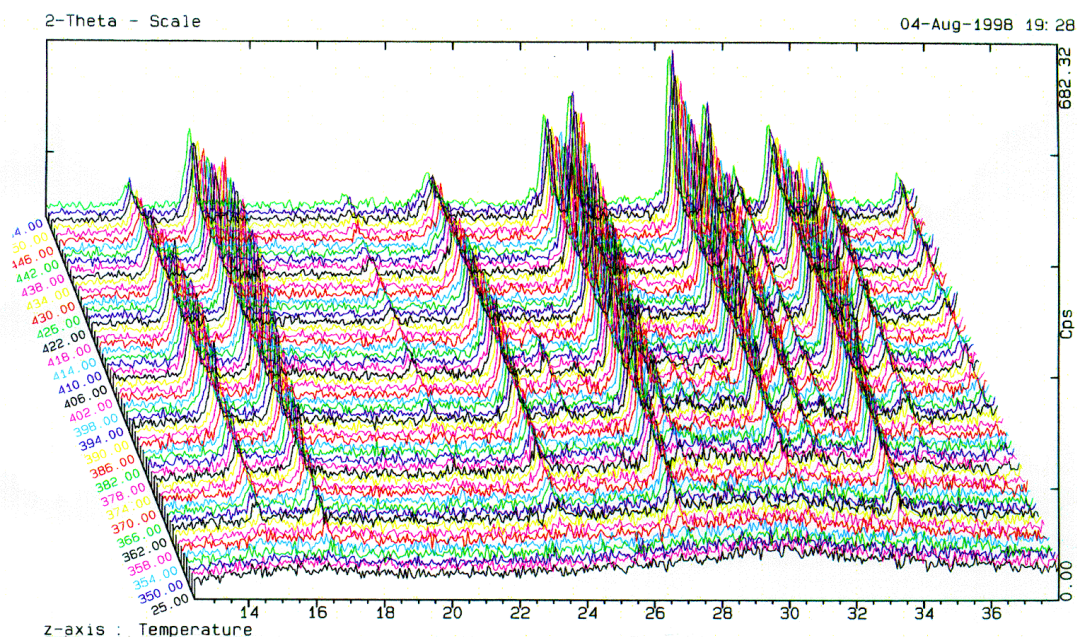


Fig.6.16b: Representación de la evolución de los difractogramas en función de la temperatura de una muestra calentada a 0.57 K/min durante el primer ciclo de calentamiento.

Se constata que la muestra pasa de un estado amorfo a un estado cristalino durante el primer ciclo de calentamiento tal como se indica en la figura 6.16b. En cambio, durante el segundo ciclo de calentamiento, la muestra pasa desde una situación en la que ya tiene núcleos pre-existentes a una fase totalmente cristalina (Clavaguera-Mora 1998)

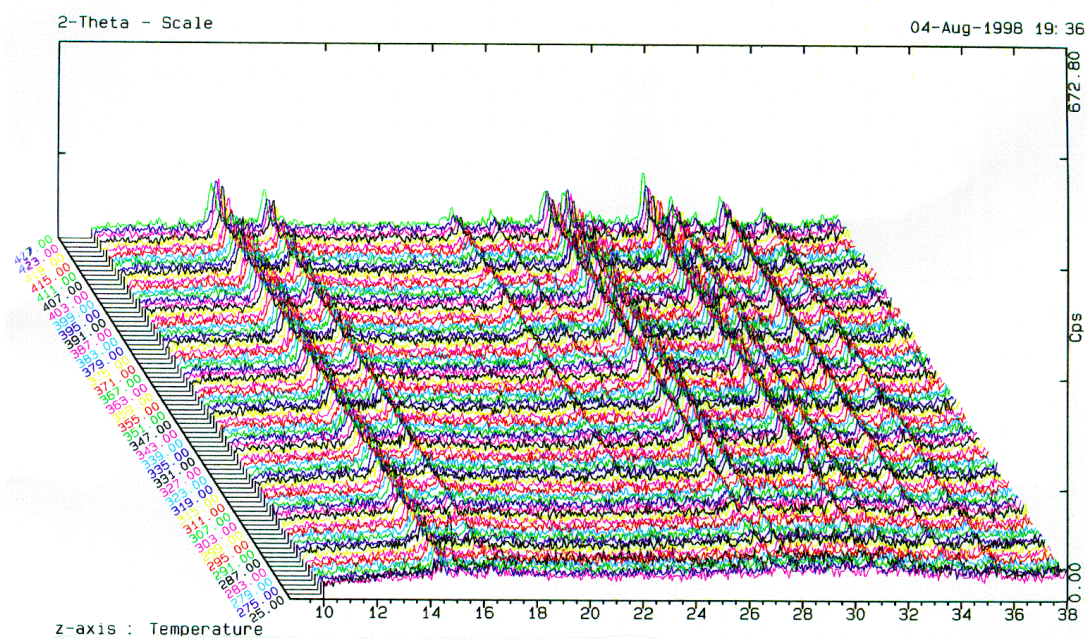


Fig.6.17: Representación de la evolución de los difractogramas en función de la temperatura de una muestra calentada a 0.57 K/min durante el segundo ciclo de calentamiento.

Durante el primer ciclo de calentamiento a 0,57K/min, la muestra empieza a cristalizar desde la fase amorfa dando lugar a la existencia de dos compuestos cristalinos Sb_2Se_3 y GeSe_2 que van creciendo a medida que aumenta la temperatura. En cambio, durante el segundo ciclo de calentamiento, la muestra empieza a cristalizar desde una situación inicial con núcleos pre-existentes de GeSe_2 lo que favorece un mayor y más rápido desarrollo de esta fase. A continuación se desarrolla una competición entre las dos fases dando lugar a la formación de una muestra totalmente cristalina.